

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-023366

(43)Date of publication of application : 23.01.2002

(51)Int.Cl.

G03F 7/038
G08K 5/1575
G08L101/14
C23C 18/16
C25D 5/02
C25D 7/12
G03F 7/004
G03F 7/40
H01L 21/027

(21)Application number : 2000-206055

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 07.07.2000

(72)Inventor : FURUHATA TOMOYOSHI
KATO HIDEOTO

(54) FINE PATTERN FORMING MATERIAL, FINE PLATING PATTERN FORMING METHOD USING THE SAME AND METHOD FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR DEVICE USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fine pattern forming material capable of reliably forming a fine space pattern without causing intermixing with a resist pattern layer capable of supplying an acid, suitable for use in the formation of a fine plating pattern and a semiconductor device and excellent in shelf stability.

SOLUTION: The fine pattern forming material consists essentially of a heterocyclic alcohol and a water-soluble high molecular compound and produces a non-crosslinkable water-insoluble compound in the presence of an acid.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



(51) Int.Cl. ⁷		識別記号	F I	テーマコード (参考)	
G 0 3 F	7/038	6 0 1	G 0 3 F 7/038	6 0 1	2 H 0 2 5
C 0 8 K	5/1575		C 0 8 K 5/1575		2 H 0 9 6
C 0 8 L	101/14		C 0 8 L 101/14		4 J 0 0 2
C 2 3 C	18/16		C 2 3 C 18/16	B	4 K 0 2 2
C 2 5 D	5/02		C 2 5 D 5/02	E	4 K 0 2 4
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁) 最終頁に続く					
(21) 出願番号 特願2000-206055 (P2000-206055)			(71) 出願人 000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号		
(22) 出願日 平成12年7月7日 (2000.7.7)			(72) 発明者 降▲旗▼ 智欣 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内		
			(72) 発明者 加藤 英人 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内		
			(74) 代理人 100079304 弁理士 小島 隆司 (外1名)		
			最終頁に続く		

(54) 【発明の名称】 微細パターン形成材料並びにこれを用いた微細めっきパターン形成方法および半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【解決手段】 複素環式アルコールおよび水溶性高分子化合物を主成分とし、酸の存在により非架橋型の非水溶性化合物を生じること特徴とする微細パターン形成材料。

【効果】 本発明の微細パターン形成材料は、酸を供給可能なレジストパターン層とインターミキシングを発生することがなく、確実に微細なスペースパターンを形成することができ、微細めっきパターンおよび半導体装置の形成に好適に用いられ、またこの微細パターン形成材料は、貯蔵安定性に優れたものである。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 複素環式アルコールおよび水溶性高分子化合物を主成分とし、酸の存在により非架橋型の非水溶性化合物を生じることを特徴とする微細パターン形成材料。

【請求項 2】 複素環式アルコールが、ジオキサジジオールである請求項 1 記載の微細パターン形成材料。

【請求項 3】 水溶性高分子化合物が、ポリビニルアルコール、水溶性セルロースエーテル、ポリアクリル酸、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレニミン、ポリエチレンオキシド、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、オキサソリン基含有水溶性樹脂から選ばれる 1 種または 2 種以上の混合物である請求項 1 または 2 記載の微細パターン形成材料。

【請求項 4】 導体のコア基板上に酸を供給することが可能なレジストパターンを形成する工程と、請求項 1、2 または 3 記載の微細パターン形成材料を用い、このレジストパターン上にこのレジストパターンを溶解せず、かつ酸の存在により水またはアルコール性水溶液に対して不溶化する被覆材料層を形成する工程と、前記レジストパターンと被覆材料層との界面部分に水またはアルコール水溶液に対する不溶化層を形成する処理工程と、前記レジストパターンを溶解させないで前記被覆材料層の水またはアルコール水溶液可溶部分を溶解し、前記レジストパターン上に水またはアルコール水溶液に対する不溶化膜を形成する工程と、このパターンをマスクとしてエッチめっき法または無電解めっき法により導体パターンを被着形成する工程とを含むことを特徴とする微細めっきパターン形成方法。

【請求項 5】 半導体基材上に酸を供給することが可能なレジストパターンを形成する工程と、請求項 1、2 または 3 記載の微細パターン形成材料を用い、このレジストパターン上にこのレジストパターンを溶解せず、かつ酸の存在により水またはアルコール性水溶液に対して不溶化する被覆材料層を形成する工程と、前記レジストパターンと被覆材料層との界面部分に水またはアルコール水溶液に対する不溶化層を形成する処理工程と、前記レジストパターンを溶解させないで前記被覆材料層の水またはアルコール水溶液可溶部分を溶解し、前記レジストパターン上に水またはアルコール水溶液に対する不溶化膜を形成する工程と、このパターンをマスクとして前記半導体基材をエッチングする工程とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、酸の存在により非架橋型の非水溶性化合物を生じる水溶性微細パターン形成材料並びにこれを用いた微細パターンめっき形成方法および半導体装置の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】 近年、ハードディスクドライブ装置の分野において、その記録密度の向上に伴い、線幅の間隔が 0.5 μm 以下の極めて小さい各種金属めっきパターンを高精度で形成する方法が望まれている。一般的に、微細なめっきパターンの形成はフォトリソグラフィ技術によりレジストパターンを形成し、その後形成したレジストパターンをマスクとし、各種下地金属膜上に電解めっき法、あるいは無電解めっき法によりめっき膜を形成した後、レジストをエッチングにより除去する方法により行われている。

【0003】 一方、半導体デバイスの分野においても、その高集積化に伴いレジストパターンのライン&スペースサイズまたはホール開口サイズにも非常な微細化が要求されている。一般的に半導体製造プロセスにおける微細パターンの形成は、フォトリソグラフィ技術によりレジストパターンを形成し、その後形成したレジストパターンをマスクとし、各種下地膜をエッチングにより除去する方法により行われている。

【0004】 いずれの分野においても微細なエッチングパターンまたはめっきパターンを形成するためには、レジストの微細なパターンを得るためのフォトリソグラフィ技術が重要な鍵となる。

【0005】 そして、このレジストパターンの微細化への要求を達成するために、高解像力化技術では、高 NA 化や短波長化に対応して変形照明技術や位相シフト法などのマスク技術等の超解像技術を組み込んだ露光法の研究が行われている。一方、レジストにおいても、光源の短波長化に伴い、g 線、i 線のノボラック材料から化学増幅プロセスに対応可能な材料への進展が図られているが、露光波長の制約によりレジストパターンの微細化には限界が生じている。

【0006】 そのため、従来の露光技術により得られたレジストパターンのスペース部またはホール部をさらに縮小化する方法として、半導体装置製造プロセスの分野では、特開平 6-250379 号公報、特開平 7-134422 号公報、特開平 10-73927 号公報、特開平 11-204339 号公報に開示されている方法がある。しかし、これらの方法では、酸を供給することが可能なレジストパターン層とこの外壁を覆う被覆材料とのインターミキシングが発生し、レジストパターンを變形させる可能性がある問題や、被覆材料として多官能の架橋性材料を用いているため、その組成物自体の保存安定性に問題がある可能性がある。

【0007】 本発明は、酸を供給することが可能なレジストパターン層とこの外壁を覆う被覆材料とのインターミキシングを生ずることなく、かつ貯蔵安定性に優れた非架橋型の非水溶性化合物を生じる水溶性微細パターン形成材料並びにこれを用いた微細パターンめっき形成方法および半導体装置の製造方法を提供することを目的

とする。

【0008】

【課題を解決するための手段および発明の実施の形態】
本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討を行い、酸を供給することが可能なレジストパターン層とこの外壁を覆う被覆材料とのインターミキシングが発生することなく、かつ貯蔵安定性に優れた非架橋型の非水溶性化合物を生じる水溶性微細パターン形成材料並びにこれを用いた微細パターンめっき形成方法および半導体装置の製造方法において、特に酸の存在により分子内脱水反応をおこす水溶性化合物に着目した。

【0009】そして、複素環式アルコールおよび水溶性高分子化合物を主成分とした材料が、酸を供給することが可能なレジストパターン層とインターミキシングを発生することなく、かつ貯蔵安定性に優れた水溶性微細パターン形成材料であることを見出し、これを用いた微細パターンめっき形成方法および半導体装置の製造方法をなすに至った。

【0010】従って、本発明は、(1) 複素環式アルコールおよび水溶性高分子化合物を主成分とし、酸の存在により非架橋型で非水溶性化合物を生じることを特徴とする微細パターン形成材料、(2) 導体のコア基板上に酸を供給することが可能なレジストパターンを形成する工程と、上記微細パターン形成材料を用い、このレジストパターン上にこのレジストパターンを溶解せず、かつ酸の存在により水またはアルコール性水溶液に対して不溶化する被覆材料層を形成する工程と、前記レジストパターンと被覆材料層との界面部分に水またはアルコール水溶液に対する不溶化層を形成する処理工程と、前記レジストパターンを溶解させないで前記被覆材料層の水またはアルコール水溶液可溶部分を溶解し、前記レジスト上に水またはアルコール水溶液に対する不溶化膜を形成する工程と、このパターンをマスクとして電解めっき法または無電解めっき法により導体パターンを被着形成する工程とを含むことを特徴とする微細めっきパターン形成方法、(3) 半導体基材上に酸を供給することが可能なレジストパターンを形成する工程と、上記微細パターン形成材料を用い、このレジストパターン上にこのレジストパターンを溶解せず、かつ酸の存在により水またはアルコール性水溶液に対して不溶化する被覆材料層を形成する工程と、前記レジストパターンと被覆材料層の界面部分に水またはアルコール水溶液に対する不溶化層を形成する処理工程と、前記レジストパターンを溶解させないで前記被覆材料層の水またはアルコール水溶液可溶部分を溶解し、前記レジスト上に水またはアルコール水溶液に対する不溶化膜を形成する工程と、このパターンをマスクとして前記半導体基材をエッチングする工程とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法を提供する。

【0011】以下、本発明につき更に詳しく説明する。 50

本発明の微細パターン形成材料は、複素環式アルコールと水溶性高分子化合物とを主成分とし、酸の存在により非架橋型の非水溶性化合物を生じるものである。

【0012】本発明で用いられる複素環式アルコールとしては、例えば1, 4-ジオキサソール-2, 3-ジオール、5-メチル-1, 4-ジオキサソール-2, 3-ジオール、5, 6-ジメチル-1, 4-ジオキサソール-2, 3-ジオール等のジオキサソール類が挙げられる。また上記ジオキサソールの他に、酸の存在下脱水反応を起こし、水溶性から非水溶性に変化するアルコールならば制限はない。これらのアルコールは、その1種を単独または2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0013】本発明に用いられる水溶性高分子化合物として望ましいものは、ポリビニルアルコール、水溶性セロースエーテル、ポリアクリル酸、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンジアミン、ポリエチレンオキシド、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、オキサソリン基含有水溶性樹脂の1種または2種以上の混合物である。また、上記水溶性高分子化合物の他に、上記水溶性高分子化合物の2種類以上による共重合体で水溶性の高分子化合物ならば特に制限はない。

【0014】上記複素環式アルコールと水溶性高分子化合物との配合割合は適宜決定されるが、重量比として、前者：後者=1：100～1：1、特に1：10～1：2の割合で使用することが好ましい。複素環式アルコールの割合が少なすぎると、前記水またはアルコールに対する不溶層が形成されないことがある。複素環式アルコールの割合が多すぎると、被覆材料組成物自体の保存安定性が劣ったり、レジストパターンとインターミキシングを起こしてパターン自体を変形させることがある。

【0015】上記微細パターン形成材料は、使用に際して、水および/または親水性有機溶媒に溶解して使用される。この場合、微細パターン形成材料の濃度は適宜決定され、スピニングなどの方法で容易にかつ所定の膜厚の層を形成し得るよう調整すればよい。

【0016】ここで、上記溶媒として具体的には、レジストパターンを溶解しないかつパインダーである水溶性高分子と複素環式アルコールを溶解するものならば特に限定しない。この溶媒としては、純水、純水とメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコールの混合溶媒、純水とγ-ブチロラクトンまたはN-メチルピロリドンなどの水溶性有機溶媒の混合溶媒、純水とアルコールとγ-ブチロラクトンまたはN-メチルピロリドンなどの混合溶媒などを用いることが出来る。

【0017】なお、上記材料には、エチレングリコールなど水溶性の可塑剤を添加することが出来る。同じく成膜性向上のためにスリーエム社製のフロラード等の水溶性界面活性剤を添加することも出来る。

【0018】本発明の微細パターンの形成方法および半

導体装置の製造方法は、いずれも上記微細パターン形成材料を用いて、酸を供給することが可能なレジストパターンの側壁（ラインの側壁）にこの微細パターン形成材料による不溶化層を形成し、レジストパターンのスペーシング部を狭くするものである。

【0019】具体的には、本発明の微細めっきパターンの形成方法は、導体のコア基板上に酸を供給することが可能なレジストパターンを形成する工程と、上記微細パターン形成材料を被覆材料として用い、このレジストパターン上にこのレジストパターンを溶解せず、かつ酸の存在により水またはアルコール性水溶液に対して不溶化する被覆材料層を形成する工程と、前記レジストパターンと被覆材料層との界面部分に水またはアルコール水溶液に対する不溶化層を形成する処理工程と、前記レジストパターンを溶解させないで前記被覆材料層の水またはアルコール水溶液可溶部分を溶解し、前記レジスト上に水またはアルコール水溶液に対する不溶化膜を形成する工程と、このパターンをマスクとして電解めっき法または無電解めっき法により導体パターンを被着形成する工程とを備える。

【0020】本発明の半導体装置の製造方法は、半導体基板上に酸を供給することが可能なレジストパターンを形成する工程と、上記微細パターン形成材料を被覆材料として用い、このレジストパターン上にこのレジストパターンを溶解せず、かつ酸の存在により水またはアルコール性水溶液に対して不溶化する被覆材料層を形成する工程と、前記レジストパターンと被覆材料層との界面部分に水またはアルコール水溶液に対する不溶化層を形成する処理工程と、前記レジストパターンを溶解させないで前記被覆材料層の水またはアルコール水溶液可溶部分を溶解し、前記レジスト上に水またはアルコール水溶液に対する不溶化膜を形成する工程と、このパターンをマスクとして前記半導体基材をエッチングする工程とを備える。

【0021】ここで、微細めっきパターンの形成において用いられる導体のコア基板としては、公知の材料が用いられ、例えば、鉄、ニッケル、コバルトまたはこれらの合金、銅、金等を使用することができ、また、半導体装置の製造において用いられる半導体基材も、シリコン基板等、公知のものが用いられる。

【0022】本発明においては、まず、上記基板に露光または加熱によって酸を供給するレジスト組成物を用いてレジストパターンを形成する。

【0023】本発明の微細めっきパターンの形成方法または半導体装置の製造方法において用いることの出来る、酸を供給することが可能なレジスト組成物としては、従来一般的に用いられているレジスト用ベースポリマーとしてよく知られている酸不安定基を導入したポリビニルフェノール等のポリマーおよび酸発生剤を主体とする組成物で構成された化学増幅型レジスト組成物や、

クレゾールノボラック樹脂、ナフトキノンジアジド系感光剤を主体とする組成物で構成された化学変化型レジスト組成物に酸発生剤を混入したレジスト組成物等を用いることができる。

【0024】本発明で用いることの出来るレジスト組成物は、露光または加熱によって酸を発生するレジスト組成物である。この露光または加熱によって発生する酸が、本発明の水溶性被覆材料中の複素環式アルコールの分子内脱水反応触媒となり、非架橋タイプかつ非水溶性タイプの脱水生成物を生じさせ、それがレジスト外壁（ライン外壁）を覆う不溶性の被覆膜として形成されることになる。

【0025】上記レジスト組成物を用いてレジストパターンを形成する方法としては、通常用いられている一般的なレジストプロセスを適用できる。つまり、基板上にスピンコーティング等によりレジストを塗布した後、ブリーク（70～130℃）を行い、g線、i線、D e p-U V、電子線、X線などのレジスト組成物に適した光源を用いて露光し、さらに必要に応じて、ポストエクスポージャーブリーク（60～120℃）を行う。次に、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液等を用い、現像を行うものである。なお、レジスト膜の厚さは特に制限されないが、1～20μm程度とすることができる。

【0026】次に、上記レジスト組成物をパターンニングした基板上に、このレジストパターンを溶解せず、かつ酸の存在により水またはアルコール性水溶液に対して不溶化する被覆材料、すなわち上記微細パターン形成材料を塗布する。この被覆材料の塗布方法は、レジスト層上に均一に塗布可能であれば特に限定されるものではなく、スプレーコーティング法、スピンコーティング法、ディップ法等により塗布可能である。この被覆材料を塗布した後、必要に応じてブリーク（好ましくは60～100℃）を行い、被覆材料層を形成する。

【0027】なお、この被覆材料層の厚さも特に制限されないが、0.2～2μm、特に0.3～1μmとすることが好ましい。

【0028】このように被覆材料層を形成した後、加熱によりレジスト層から酸を供給し、不溶化膜を形成する場合、基板上のレジストパターンと上記被覆材料層とを好ましくは100～150℃で加熱処理（以後、このプロセスをミキシングブリークと称す）し、レジスト層から酸の供給を促し、被覆材料層との界面で被覆材料中の複素環式アルコールの分子内脱水反応を発生させる。この場合のミキシングブリーク温度、時間は、100～150℃、60～200秒であることが好ましいが、用いるレジスト組成物の種類および必要とする被覆材料層の厚みにより適正に設定可能である。

【0029】次に、水または低級アルコール水溶液を用いて、分子内脱水反応に関与していない被覆材料層を除

去し、外壁に不溶化層を伴ったレジストパターンを得る。以上の処理によりライン&スペースパターンまたは孤立抜きパターンのスペース幅の縮小されたパターンを得ることが可能となる。このように、上述した微細パターン形成方法は、ミキシングベークによりレジスト層から被覆材料へ酸の供給を発生させるものである。

【0030】一方、露光により酸を供給する場合、レジスト組成物をパターンニングしたのち、被覆材料を塗布、形成するまでの工程は前述したプロセスと同様である。この方法は次の加熱処理工程、つまりミキシングベークの代わりに、そのまま再度露光を行うことによりレジスト層から酸を供給するものである。この時利用することの出来る光源は、レジスト組成物をパターンニングの際に用いた光源と同じで露光により酸を発生するものであれば特に限定はしない。

【0031】更に必要に応じ、ミキシングベーク（好ましくは100～150℃）する。これによりレジスト層から被覆材料層への酸の供給を促進させ、被覆材料層との界面で被覆材料中の複素環式アルコールの分子内脱水反応を発生させる。この場合のミキシングベーク温度、時間は、100～150℃、60～200sec.であることが好ましく、用いるレジスト材の種類および必要とする被覆材料層の厚みにより適正に設定可能である。次に同様にして、水または低級アルコール水溶液を用いて、分子内脱水反応に関与していない被覆材料層を除去し、外壁に不溶化層を伴ったレジストパターンを得る。

【0032】上記のように不溶化層を形成した後は、微細めっきパターンを形成する場合は、上記レジストパターンをマスクとして、常法により電解めっき法または無電解めっき法により導体パターンを被着形成し、その後、レジストパターンを除去するものである。なお、電解めっき、無電解めっきとしては、電解銅めっき、無電解銅めっき、電解鉄-ニッケルめっき、電解金めっき等が挙げられ、公知のめっき浴、めっき条件でめっきすることができ。

【0033】一方、半導体装置の製造の場合は、不溶化膜を形成したレジストパターンをマスクとして、常法に従って半導体基材をエッチングした後、レジストパターンを除去するものである。

【0034】

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0035】〔レジストパターン形成例1〕レジスト組成物としてポリ（p-ヒドロキシスチレン）（ $M_w=10500$ 、 $M_w/M_n=1.03$ ）としてtert-ブチルカルボキシ基12mol%を導入したベースポリマー（35重量部）、酸発生剤としてジフェニルジメチルエーテル（1.5重量部）、溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（65重量

部）で構成されたエキシマレーザ-化学増幅ボジ型レジストを調製した。次に、これを6インチシリコンウェハー上にF₂膜をスパッタリングした基板上にスピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で120℃/120秒にてプリベークし、厚さ6.0μmのレジスト膜を形成し、KrFエキシマレーザーステッパー（ニコン製NSR-2005Ex8A、NA=0.5）を用いて露光した後、100℃/120秒にてポストエクスポージャーベーク、2.38%テトラアンモニウムヒドロキシド水溶液による現像、純水リンスを行い、0.45μmライン&スペースパターン、0.45μm孤立のスペースパターンを得た。

【0036】〔レジストパターン形成例2〕レジスト組成物としてポリ（p-ヒドロキシスチレン）（ $M_w=10500$ 、 $M_w/M_n=1.03$ ）に酸不安定基としてテトラヒドロピラン基は15mol%導入したベースポリマー（12重量部）、酸発生剤としてトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨドニウム（0.7重量部）、溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（88重量部）で構成されたエキシマレーザ-化学増幅ボジ型レジストを調製した。次に、これを6インチシリコンウェハー上にスピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で120℃/120秒にてプリベークし、厚さ1.0μmのレジスト膜を形成し、KrFエキシマレーザーステッパー（ニコン製NSR-2005Ex8A、NA=0.5）を用いて露光した後、100℃/120秒にてポストエクスポージャーベーク、2.38%テトラアンモニウムヒドロキシド水溶液による現像、純水リンスを行い、0.30μmライン&スペースパターン、0.30μm孤立のスペースパターンを得た。

【0037】〔レジストパターン形成例3〕レジスト組成物としてm、p-クレーゾール系ノボラック樹脂（ $M_w=7,900$ ）の水酸基の水素原子の8mol%を1,2-ナフトキノンジアルドスルホニルエステル基で置換したノボラック樹脂（36重量部）、酸発生剤として2,4,6-トリス（トリクロロメチル）-1,3,5-トリアジン（2重量部）、溶剤として乳酸エチル（62重量部）で構成されたi線化学変化ボジ型レジストを調製した。次に、これを6インチシリコンウェハー上にNi膜をスパッタリングした基板上にスピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で100℃/120秒にてプリベークし、厚さ6.0μmのレジスト膜を形成し、i線ステッパー（ニコン製NSR-1755i7、NA=0.5）を用いて露光した後、現像、純水リンスを行い、6インチシリコンウェハー上にNi膜をスパッタリングした基板上に0.5μmライン&スペースパターン、0.5μm孤立のスペースパターンを得た。次に、酸の存在により非架橋型で非水溶性化合物を生じる水溶性微細パターン形成材料の実施例について説明する。

【0038】【実施例1】酸の存在により非架橋型で非水溶性化合物を生じる水溶性微細パターン形成材料として、ポリビニルアセタール樹脂10g、純水90gおよび1、4-ジオキサン-2、3-ジオール3gを添加し、室温で6時間攪拌混合し、約3%の1、4-ジオキサン-2、3-ジオール水溶液を得た。

【0039】【実施例2】酸の存在により非架橋型で非水溶性化合物を生じる水溶性微細パターン形成材料として、ヒドロキシプロピルセルロース5g、純水95gおよび5-メチル-1、4-ジオキサン-2、3-ジオール3gを添加し、室温で6時間攪拌混合し、約3%の5-メチル-1、4-ジオキサン-2、3-ジオール水溶液を得た。

【0040】【実施例3】酸の存在により非架橋型で非水溶性化合物を生じる水溶性微細パターン形成材料として、ケン化度88mol%のポリビニルアルコール10g、純水80g、イソプロピルアルコール10gおよび5、6-ジメチル-1、4-ジオキサン-2、3-ジオール2gを添加し、室温で6時間攪拌混合し、約2%の5、6-ジメチル-1、4-ジオキサン-2、3-ジオール水溶液を得た。次に、レジスト層から被覆材料へ酸を供給することによって得られる微細なレジストパターン形成法の実施例について説明する。

【0041】【実施例4】レジストパターン形成例1で得た、F₆膜をスパッタリングした基板上のレジストパターン上に、実施例1で得た被覆材料を3000rpmでスピニングコートした後、プリベーク80℃/90sec.を行い、被覆材料層を形成した。次に、ミキシングベーク110℃/120sec.を行い、被覆材料中の1、4-ジオキサン-2、3-ジオールの分子内脱水反応を進行させた後、50sec.の純水バドルにて未反応部分の材料層を除去した。続いてポストベーク110℃/120sec.を行うことによって被覆材料層を定着させた。電子顕微鏡による観察の結果、約0.4μmの被覆材料層が形成され、0.45μmライン&スペースパターン、0.45μm孤立のスペースパターンはいずれも0.38μmスペースパターンとなった。次に3%硫酸水溶液でウェットエッチングを行い、鉄メッキ液に浸して所定時間電気めっきを行った後、剥離液でレジストを剥離してめっきパターンを得た。

【0042】【実施例5】レジストパターン形成例2で得た、シリコン基板上のレジストパターン上に、実施例2で得た被覆材料を3000rpmでスピニングコートした後、プリベーク90℃/90sec.を行い、被覆材料層を形成した。次に、ミキシングベーク110℃/120sec.を行い、被覆材料中の5-メチル-1、4-ジオキサン-2、3-ジオールの分子内脱水反応を進行させた後、50sec.の5%イソプロピルアルコール水溶液に続いて50sec.の純水バドルにて未反応部分の材料層を除去した。続いてポストベーク1

10℃/120sec.を行うことによって被覆材料層を定着させた。電子顕微鏡による観察の結果、0.03μmの被覆材料層が形成され、0.3μmライン&スペースパターン、0.3μm孤立のスペースパターンはいずれも0.24μmスペースパターンとなった。次に得られたパターンをマスクとしてドライエッチング法によりエッチングを行い、下敷き版をエッチングした後、剥離液でレジストを剥離してエッチングパターンを得た。

【0043】【実施例6】レジストパターン形成例1で得た、F₆膜をスパッタリングした基板上のレジストパターン上に、実施例3で得た被覆材料を3000rpmでスピニングコートした後、プリベーク85℃/90sec.を行い、被覆材料層を形成した。次に、マスクアライナー（キャノン製PLA600F）を用いて全面露光した後、ミキシングベーク110℃/120sec.を行い、被覆材料中の5、6-ジメチル-1、4-ジオキサン-2、3-ジオールの分子内脱水反応を進行させた後、50sec.の5%イソプロピルアルコール水溶液に続いて50sec.の純水バドルにて未反応部分の材料層を除去した。続いてポストベーク110℃/120sec.を行うことによって被覆材料層を定着させた。電子顕微鏡による観察の結果、0.05μmの被覆材料層が形成され、0.45μmライン&スペースパターン、0.45μm孤立のスペースパターンはいずれも0.35μmスペースパターンとなった。次に3%硫酸水溶液でウェットエッチングを行い、鉄メッキ液に浸して所定時間電気めっきを行った後、剥離液でレジストを剥離してめっきパターンを得た。

【0044】【実施例7】レジストパターン形成例3で得た、N₁膜をスパッタリングした基板上のレジストパターン上に、実施例3で得た被覆材料を3000rpmでスピニングコートした後、プリベーク90℃/90sec.を行い、被覆材料層を形成した。次に、マスクアライナー（キャノン製PLA600F）を用いて全面露光した後、ミキシングベーク110℃/120sec.を行い、被覆材料中の5、6-ジメチル-1、4-ジオキサン-2、3-ジオールの分子内脱水反応を進行させた後、50sec.の5%イソプロピルアルコール水溶液に続いて50sec.の純水バドルにて未反応部分の材料層を除去した。続いてポストベーク110℃/120sec.を行うことによって被覆材料層を定着させた。電子顕微鏡による観察の結果、0.03μmの被覆材料層が形成され、0.5μmライン&スペースパターン、0.5μm孤立のスペースパターンはいずれも0.44μmスペースパターンとなった。次に3%硫酸水溶液でウェットエッチングを行い、無電解N₁めっき液に浸して所定温度で所定時間無電解めっきを行った後、剥離レジストを剥離してめっきパターンを得た。

【0045】【比較例1】酸の存在により架橋型で非水溶性化合物を生じる水溶性微細パターン形成材料とし

て、ケン化度 88 モル% のポリビニルアルコール 10 g、純水 80 g、イソプロピルアルコール 5 g および市販メラミン系架橋剤サイメル 370 (三井サイテック株式会社製) 5 g を添加し、室温で 6 時間攪拌混合し約 5 % のメラミン系水溶液を得た。

【0046】 [比較例 2] 酸の存在により架橋型で非水溶性化合物を生じる水溶性微細パターン形成材料として、ポリビニルアセタール 10 g、純水 80 g、イソプロピルアルコール 10 g およびテトラヒドロキシメチルグリコールウリル 10 g を添加し室温で 6 時間攪拌混合し、約 10 % のテトラヒドロキシメチルグリコールウリル水溶液を得た。

【0047】 実施例 1 から実施例 3 で得られた本発明の *

* 酸の存在により非架橋型で非水溶性化合物を生じる水溶性微細パターン形成材料と上記比較例 1 および比較例 2 の材料の 30 °C での貯蔵安定性試験を行った結果、実施例 1 から実施例 3 の材料は少なくとも 3 ヶ月は変化はみられなかったが、比較例 1 の材料は約 8 日、比較例 2 の材料は約 20 日でゲル化した。

【0048】

【発明の効果】 本発明の微細パターン形成材料は、酸を供給可能なレジストパターン層とインターミキシングを発生することがなく、確実に微細なスペースパターンを形成することができて、微細めっきパターンおよび半導体装置の形成に好適に用いられ、またこの微細パターン形成材料は、貯蔵安定性に優れたものである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード (参考)
C 2 5 D 7/12		C 2 5 D 7/12	
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1
	5 2 1		5 2 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

F ターム (参考) 2H025 AA02 AB16 AB17 AC01 AC04
AC05 AC06 AD01 BE00 BE07
CB04 CB06 CB07 CB10 CB13
CB16 CB21 CC20 DA14 FA17
FA39 FA43
2H096 AA25 AA27 BA06 EA03 EA06
EA07 FA01 GA08 HA01 HA27
KA02 KA08 KA09
4J002 AA001 AB031 BC041 BE021
BE061 BG011 BJ001 CH021
CM011 HL06 GP03
4K022 AA05 BA08 CA26 DA01 EA03
4K024 AA09 AA11 AA15 AB08 BB12
FA06

